

GP 1743

CERTIFICATE OF MAILING

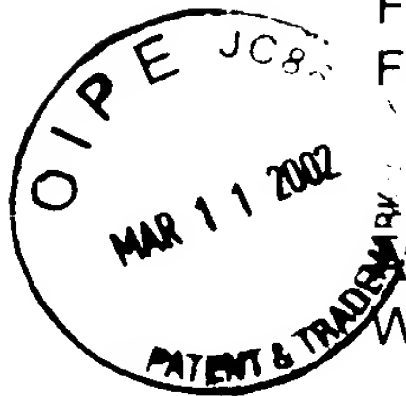
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231, on February 20, 2002

By: *Ruth Montalvo* / Ruth Montalvo

Date: 02/20/02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Customer No. 026418
Docket No. JG-YY-5111/500569.20078
Applicant(s): Masaaki TERASHIMA, et al.
Serial No.: 09/981,528 Group: 1743
Filed: October 17, 2001 Examiner: *Noguerola*
For: ION SELECTIVE MONOELECTRODE COMPLEX



Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF THE JAPANESE PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In the above-identified application, applicant(s) submits herewith certified copy(ies) of the following basic application(s):

Country:	No.	Filing Date:
JAPAN	2000-316977	October 17, 2000

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

priority(ies) of which is(are) claimed under 35 U.S.C. § 119.

Acknowledgement is hereby requested

Respectfully submitted,

RECEIVED
MAR 14 2002
TC 1700

February 20, 2002
JEG:dej

Tel. No. (212) 521-5403
Enclosure:
Japanese Priority Document

Jules E. Goldberg
Jules E. Goldberg
Reed Smith LLP
375 Park Avenue
New York, NY 10152

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年10月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-316977

出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社



RECEIVED
MAR 14 2002
TC 1700

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3080006

【書類名】 特許願

【整理番号】 863217

【提出日】 平成12年10月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/333

【発明の名称】 イオン選択性単電極複合体、その製造方法、およびイオン活量測定器具

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県朝霞市泉水 3 - 1 1 - 4 6 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 寺嶋 正明

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県朝霞市泉水 3 - 1 1 - 4 6 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 瀬志本 修

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074675

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 柳川 泰男

 【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 055435

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン選択性単電極複合体、その製造方法、およびイオン活量測定器具

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属銀層、ハロゲン化銀層、電解質層、そしてイオン選択性膜がこの順に積層されてなる電極積層体、そして該電極積層体の金属銀層に電氣的に接続された状態で隣接し、表面に金属銀露出面を有する電氣的接続端子層から構成されているイオン選択性単電極が複数個、共通の非導電性支持体の上に、互いに電氣的に絶縁された状態で、各イオン選択性単電極の電極積層体と電氣的接続端子層とが直列状態となるように順次隣接して配置されていることを特徴とするイオン選択性単電極複合体。

【請求項 2】 複数個のイオン選択性単電極が、それぞれ互いに異なるイオン種に選択的に電位応答するイオン選択性単電極であることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン選択性単電極複合体。

【請求項 3】 イオン選択性単電極が三個以上配置され、それらの内の少なくとも一個のイオン選択性電極の電極積層体が、隣接するイオン選択性単電極の電氣的接続端子層と、電氣的に絶縁された状態を保ちながら配置されており、また該イオン選択性単電極の電氣的接続端子層が、隣接するイオン選択性単電極の電極積層体と、電氣的に絶縁された状態を保ちながら配置されていることを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載のイオン選択性単電極複合体。

【請求項 4】 複数個のイオン選択性単電極の間の電氣的な絶縁状態が、各単電極の間に充填された電解質層により実現されている請求項 1 乃至 3 のうちのいずれかの項に記載のイオン選択性単電極複合体。

【請求項 5】 下記の工程を含む請求項 1 に記載のイオン選択性単電極複合体の製造方法：

表面に金属銀層を有する長尺状非導電性シートの長さ方向に沿って、金属銀層の表面から非導電性シートの表面層にまで到達する直線状の切り込みを二箇所以上形成すると共に、該切り込みに沿う位置に、帯状のポリマー層を金属銀層の表面の一部を露出させた状態にて被覆するように設ける工程；

金属銀層の露出表面をハロゲン化して、該表面にハロゲン化銀層を形成させる工程；

該ハロゲン化銀層とポリマー層の表面に電解質材料を塗布して、それぞれの表面を電解質層で被覆する工程；

金属銀層の表面から、ポリマー層を、該ポリマー層の上部を被覆している電解質層と共に剥がし取る工程；

ハロゲン化銀層を被覆している電解質層の表面にイオン選択性膜を塗布形成する工程；そして、

上記の工程を経た長尺状非導電性シートを幅方向に裁断する工程。

【請求項 6】 互いに同一の構成を有する請求項 2 に記載のイオン選択性単電極複合体を二個、電氣的に絶縁させた状態で隣接配置し、各複合体の互いに同一のイオン種に電位応答するイオン選択性単電極のイオン選択性膜の上部に、それぞれのイオン選択性膜の表面に電解質含有水溶液を接触させた場合に各イオン選択性膜の間の電氣的な接続を可能にするブリッジを配置してなる、複数種のイオン種の活量測定のためのイオン活量測定器具。

【請求項 7】 金属銀層、ハロゲン化銀層、電解質層、そしてイオン選択性膜がこの順に積層されてなる単電極積層体が複数個、各単電極積層体の金属銀層が互いに電氣的に接続された状態で直列的に配置され、かつ、それらの単電極積層体の少なくとも一つに、表面に金属銀露出面を有する電氣的接続端子層が該単電極積層体の金属銀層と電氣的に接続された状態で接続されていて、各単電極積層体と電氣的接続端子層とが、共通の非導電性支持体の上に直列状態となるように順次隣接して配置されていることを特徴とするイオン選択性単電極複合体。

【請求項 8】 複数個の単電極積層体が、それぞれ互いに異なるイオン種に選択的に応答するイオン選択膜が積層された構成を有することを特徴とする請求項 7 に記載のイオン選択性単電極複合体。

【請求項 9】 電氣的接続端子層が共通の非導電性支持体の一方の端部側に配置されていることを特徴とする請求項 7 もしくは 8 に記載のイオン選択性単電極複合体。

【請求項 10】 下記の工程を含む請求項 7 に記載のイオン選択性単電極複

合体の製造方法：

表面に金属銀層を有する長尺状非導電性シートの長さ方向に沿って、帯状のポリマー層を金属銀層の表面の一部を露出させた状態にて被覆するように設ける工程；

金属銀層の露出表面をハロゲン化して、該表面にハロゲン化銀層を形成させる工程；

該ハロゲン化銀層とポリマー層の表面に電解質材料を塗布して、それぞれの表面を電解質層で被覆する工程；

金属銀層の表面から、ポリマー層を、該ポリマー層の上部を被覆している電解質層と共に剥がし取る工程；

ハロゲン化銀層を被覆している電解質層の表面に二以上のイオン選択性膜を互いに接触させないようにして塗布形成する工程；そして、

上記の工程を経た長尺状非導電性シートを幅方向に裁断する工程。

【請求項 1 1】 互いに同一の構成を有する請求項 8 に記載のイオン選択性単電極複合体を二個、電氣的に絶縁させた状態で隣接配置し、各複合体の互いに同一のイオン種に電位応答するイオン選択性単電極のイオン選択性膜の上部に、それぞれのイオン選択性膜の表面に電解質含有水溶液を接触させた場合に各イオン選択性膜の間の電氣的な接続を可能にするブリッジを配置してなる、複数種のイオン種の活量測定のためのイオン活量測定器具。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性液体、特に血液、尿など体液中の特定イオン種の活量をポテンシオメトリカルに測定するのに適した乾式のイオン選択性電極、その製造方法およびそれを用いた、複数種のイオン種の活量測定のためイオン活量測定器具に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

液体（水道水、河川水、下水、産業排水など）や生物体液（血液、尿、唾液な

ど)の中に含まれる特定のイオンの活量(または濃度)を、イオン選択性電極を備えたイオン活量測定器具を用いて測定する方法は既に知られている。

【 0 0 0 3 】

イオン活量測定方法には湿式法と乾式法とがあり、湿式法では一般に、電極内部に標準液を有する針状のバレル型電極を用いるが、電極の保守、洗浄、コンディショニング、寿命、破損などの点で電極の管理が厄介であり、また針状のバレル型電極を試料液に浸漬して測定するために数百 μ L以上もの試料液を必要とするなどの欠点がある。

【 0 0 0 4 】

このような不便を排除するために、フィルム状のイオン選択性電極が内部に組み込まれたイオン活量測定器具を用いる乾式法が提案され、これまでに既に利用されている。イオン活量測定器具は、水性液体、特に血液、尿、唾液などの生物体液を液滴量用いて、その中に含まれる特定イオン種の活量(濃度)をポテンシオメトリカルに測定するための測定器具であり、その基本的構成については既に特公平3-54788号公報および同4-50530号公報などに記載されていて周知である。

【 0 0 0 5 】

添付図面の第1図に、一般的なイオン活量測定器具の構成と、その製造方法を示す。すなわち、イオン活量測定器具は、非導電性支持体11、導電性金属の層(例えば、銀層)12a、12b、該金属の水不溶性塩を含む層(例えば、塩化銀層)13a、13b、該水不溶性塩の陰イオンと同じ陰イオンと陽イオン(例えば、カリウムイオン、ナトリウムイオン)との電解質塩(例えば、塩化カリウム、塩化ナトリウム)とバインダーとを含む電解質層14、およびイオン選択性膜15がこの順に一体化された基本構成を有する一対の単電極フィルムの上に、試料液(被検液)と標準液(参照液)を付与するための開口部17a、17bを有する非導電性部材16と、両液を電氣的に導通させるためのブリッジ(架橋部材)18を備えたものである。導電性金属の層12a、12bは、切り込み部21により電氣的に接触しないように互いに分離され、そして各導電性金属層の端部は、発生する電位の測定に用いる電位差計19の電気端子の接触が可能なよう

に、露出して電極端子面 1 0 a、1 0 b を形成している。

【 0 0 0 6 】

上記の構成のイオン活量測定器具の導電性金属層 1 2 a、1 2 b の端部に電位差計 1 9 を接続した後、被検液と参照液をそれぞれ、開口部 1 7 a、1 7 b より各電極フィルムの上に点着し、発生する電位差を測定することにより、試料液中の特定イオン種の活量を求めることができる。

【 0 0 0 7 】

イオン選択性電極は、イオン選択性膜の種類を変えることにより、水素イオン (H^+)、リチウムイオン (Li^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、マグネシウムイオン (Mg^{2+})、カルシウムイオン (Ca^{2+})、塩素イオン (Cl^-)、炭酸水素イオン (HCO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-}) など各種のイオン種の活量を測定することができる。

【 0 0 0 8 】

上記の構成のイオン活量測定器具の代表的な製造方法の工程を順を追って第 2 図に示す。

(1) イオン活量測定器具製造に際しては、先ず、テープ状の非導電性支持体 1 1 の表面に金属銀層 1 2 を備えた金属銀層付きテープを有するを用意する。この金属銀層付きテープは通常、ポリマー材料からなる長尺状シートの表面に銀を蒸着させて蒸着シートを作成し、次いでその蒸着シートをテープ状にスリットすることにより製造する。

(2) 次いで、金属銀層付きテープの金属銀層 1 2 の両側端部表面のそれぞれに、テープ長手方向に沿って、ポリマー溶液を塗布し、乾燥して、剥離可能な部分被覆層 2 0 a、2 0 b を形成する。また、その部分被覆層の形成の前、あるいは後にテープの中心線に沿って金属銀層 1 2 の表面側から支持体 1 1 の表面層にまで到達する V 型の切り込み 2 1 を入れて、金属銀層 1 2 を、互いに電氣的に絶縁された金属銀層 1 2 a と金属銀層 1 2 b とに分離する。

【 0 0 0 9 】

(3) 次に、金属銀層 1 2 a、1 2 b を塩素イオンを含有する酸化剤溶液に接触させて、それぞれの表面に塩化銀層 1 3 a、1 3 b を形成させる。

(4) 次いで、塩化銀層 1 3 a、1 3 b と V 型切り込み 2 1 の表面を被覆するように電解質溶液を塗布し、乾燥して、電解質層 1 4 を形成させる。

(5) 次に、金属銀層 1 2 a、1 2 b の表面から、部分被覆層 2 0 a、2 0 b を剥離させて電極端子面 1 0 a、1 0 b を露出させ、続いて電解質層 1 4 の表面に、イオン選択性化合物を含む溶液を塗布し、乾燥してイオン選択性膜 1 5 を形成する。

(6) 最後に、イオン選択性膜 1 5 の上に、金属銀層 1 2 a、1 2 b のそれぞれに対応する位置に開口部 1 7 a、1 7 b を有する非導電性部材 1 6 を載せ、それぞれの開口部に点着される試料液（被検液）と参照液（標準液）を電氣的に導通させるためのブリッジ（架橋部材）1 8 を配置する。ブリッジ 1 8 は、予め非導電性部材 1 6 に固定しておいてもよい。

すなわち、上記の方法に代表される方法により第 1 図の構成のイオン活量測定器具が得られる。

【 0 0 1 0 】

上述したように、イオン選択性電極を用いる乾式のイオン活量測定器具は基本的には単純な構成からなる微小なチップであるので、試料液の必要量が極めて少なくて済み、従って血液などのように試料液の量に制限がある場合のイオン種の測定に非常に有用である。さらに、このように単純かつ微小な構成のイオン活量測定器具は、電位差測定機とは独立に取り扱うことができるとの利点もある。

【 0 0 1 1 】

一方、イオン活量測定装置に複数対のイオン活量測定器具を組み込んで、被検液と参照液をそれぞれ一回あるいは複数回付与することにより複数のイオン種の活量を同時に測定できるようにした複合型（ワンチップ型）のイオン活量測定装置も知られており、例えば特公平 3 - 7 0 7 8 0 号公報および同 5 - 5 6 8 1 9 号公報に記載されている。

【 0 0 1 2 】

複合型のイオン活量測定装置を得るためには、複数の異なるイオン選択性電極を備えた測定器具が必要であり、そのような複数の異なるイオン選択性電極を備えた測定器具を製造しようとする場合には、各イオン選択性電極を別個に製造す

るか、あるいはイオン選択性膜形成のための塗布操作をその種類の数だけ独立に繰り返すことが行なわれており、製造工程が煩雑となっている。また、電極対の数が多くなるほど、測定器具製造のための組み込み工程で位置合せなどの複雑な操作が必要となる。

【 0 0 1 3 】

さらに、イオン選択性膜の材料は高価なものであるが、上記のようにイオン選択性膜は、一对の金属銀層（電極層）を覆う電解質層の表面全体に塗布により形成され、そして製造時のハンドリング性、塗布精度、および測定時における被検液と参照液の保持性（被検液と参照液が混り合うことなく保持され、かつ架橋部材によって液絡が十分に形成されなければならない）などの理由から、一对の電極に対して長さ約 2 0 ～ 3 0 m m、幅約 1 0 ～ 2 0 m m の大きさで設けられている。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、複数種のイオン種の活量測定のためイオン活量測定器具を構成するために有利に用いられるイオン選択性単電極複合体、その製造方法、そしてイオン活量測定器具を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

〔第一の態様〕

本発明は、金属銀層、ハロゲン化銀層、電解質層、そしてイオン選択性膜がこの順に積層されてなる電極積層体、そして該電極積層体の金属銀層に電氣的に接続された状態で隣接し、表面に金属銀露出面を有する電氣的接続端子層から構成されているイオン選択性単電極が複数個、共通の非導電性支持体の上に、互いに電氣的に絶縁された状態で、各イオン選択性単電極の電極積層体と電氣的接続端子層とが直列状態となるように順次隣接して配置されていることを特徴とするイオン選択性単電極複合体にある。

【 0 0 1 6 】

上記の本発明のイオン選択性単電極複合体において、複数個のイオン選択性単

電極は、それぞれ互いに異なるイオン種に選択的に電位応答するイオン選択性単電極であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

上記の本発明のイオン選択性単電極複合体では、イオン選択性単電極が三個以上配置され、それらの内の少なくとも一個のイオン選択性電極の電極積層体が、隣接するイオン選択性単電極の電氣的接続端子層と、電氣的に絶縁された状態を保ちながら配置されており、また該イオン選択性単電極の電氣的接続端子層が、隣接するイオン選択性単電極の電極積層体と、電氣的に絶縁された状態を保ちながら配置されている構成をとることが好ましい。また、複数個のイオン選択性単電極の間の電氣的な絶縁状態は、各単電極の間に充填された電解質層により実現されていることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

上記の本発明のイオン選択性単電極複合体は下記の方法を利用することにより有利に製造することができる。

1) 表面に金属銀層を有する長尺状非導電性シートの長さ方向に沿って、金属銀層の表面から非導電性シートの表面層にまで到達する直線状の切り込みを二箇所以上形成すると共に、該切り込みに沿う位置に、帯状のポリマー層を金属銀層の表面の一部を露出させた状態にて被覆するように設ける工程；

2) 金属銀層の露出表面をハロゲン化して、該表面にハロゲン化銀層を形成させる工程；

3) 該ハロゲン化銀層とポリマー層の表面に電解質材料を塗布して、それぞれの表面を電解質層で被覆する工程；

4) 金属銀層の表面から、ポリマー層を、該ポリマー層の上部を被覆している電解質層と共に剥がし取る工程；

5) ハロゲン化銀層を被覆している電解質層の表面にイオン選択性膜を塗布形成する工程；そして、

6) 上記の工程を経た長尺状非導電性シートを幅方向に裁断する工程。

【 0 0 1 9 】

本発明はまた、複数個のイオン選択性単電極を、それぞれ互いに異なるイオン

種に選択的に電位応答するイオン選択性単電極とした以外は、互いに同一の構成を有する本発明のイオン選択性単電極複合体を二個、電氣的に絶縁させた状態で隣接配置し、各複合体の互いに同一のイオン種に電位応答するイオン選択性単電極のイオン選択性膜の上部に、それぞれのイオン選択性膜の表面に電解質含有水溶液を接触させた場合に各イオン選択性膜の間の電氣的な接続を可能にするブリッジを配置してなる、複数種のイオン種の活量測定のためのイオン活量測定器具にある。

【 0 0 2 0 】

〔第二の態様〕

本発明はさらに、金属銀層、ハロゲン化銀層、電解質層、そしてイオン選択性膜がこの順に積層されてなる単電極積層体が複数個、各単電極積層体の金属銀層が互いに電氣的に接続された状態で直列的に配置され、かつ、それらの単電極積層体の少なくとも一つに、表面に金属銀露出面を有する電氣的接続端子層が該単電極積層体の金属銀層と電氣的に接続された状態で接続されていて、各単電極積層体と電氣的接続端子層とが、共通の非導電性支持体の上に直列状態となるように順次隣接して配置されていることを特徴とするイオン選択性単電極複合体にもある。

【 0 0 2 1 】

上記の本発明の複数個の単電極積層体は、それぞれ互いに異なるイオン種に選択的に応答するイオン選択膜が積層された構成を有することが好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、上記の本発明の複数個の単電極積層体では、電氣的接続端子層が共通の非導電性支持体の一方の端部側に配置されていることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

上記の本発明のイオン選択性単電極複合体は下記の方法により有利に製造することができる。

1) 表面に金属銀層を有する長尺状非導電性シートの長さ方向に沿って、帯状のポリマー層を金属銀層の表面の一部を露出させた状態にて被覆するように設ける工程；

2) 金属銀層の露出表面をハロゲン化して、該表面にハロゲン化銀層を形成させる工程；

3) 該ハロゲン化銀層とポリマー層の表面に電解質材料を塗布して、それぞれの表面を電解質層で被覆する工程；

4) 金属銀層の表面から、ポリマー層を、該ポリマー層の上部を被覆している電解質層と共に剥がし取る工程；

5) ハロゲン化銀層を被覆している電解質層の表面に二以上のイオン選択性膜を互いに接触させないようにして塗布形成する工程；そして、

6) 上記の工程を経た長尺状非導電性シートを幅方向に裁断する工程。

【 0 0 2 4 】

本発明はまた、複数個のイオン選択性単電極を、それぞれ互いに異なるイオン種に選択的に電位応答するイオン選択性単電極とした以外は、互いに同一の構成を有する上記のイオン選択性単電極複合体を二個、電氣的に絶縁させた状態で隣接配置し、各複合体の互いに同一のイオン種に電位応答するイオン選択性単電極のイオン選択性膜の上部に、それぞれのイオン選択性膜の表面に電解質含有水溶液を接触させた場合に各イオン選択性膜の間の電氣的な接続を可能にするブリッジを配置してなる、複数種のイオン種の活量測定のためのイオン活量測定器具にもある。

【 0 0 2 5 】

【発明の実施の形態】

本発明のイオン選択性単電極複合体、その製造法、そして複数種のイオン種の活量測定のためのイオン活量測定器具について、第一の態様、ついで第二の態様の順に、次に詳しく説明する。

【 0 0 2 6 】

〔第一の態様〕

第3図に、本発明の第一の態様の、複数種のイオン種の活量測定のためのイオン活量測定器具に電位測定用メータが組込まれたイオン活量測定装置の斜視図を示す。この測定装置は、例えば、ナトリウム（Na）イオン、カリウム（K）イオン、そして塩素（Cl）イオンの合計三種のイオンを並行して、ほぼ同時に測

定することができるイオン活量測定装置である。

【 0 0 2 7 】

すなわち、第 3 図のイオン活量測定装置は、金属銀層 1 1 2 a、1 1 2 b、1 1 2 c、ハロゲン化銀層 1 1 3 a、1 1 3 b、1 1 3 c、電解質層 1 1 4 a、1 1 4 b、1 1 4 c、そしてイオン選択性膜 1 1 5 a、1 1 5 b、1 1 5 c がこの順に積層されてなる電極積層体、そして該電極積層体の金属銀層に電氣的に接続された状態で隣接し、表面に金属銀露出面を有する電氣的接続端子層 1 1 0 a、1 1 0 b、1 1 0 c から構成されている、イオン選択性単電極が三個（それぞれが、ナトリウムイオン選択性単電極、カリウムイオン選択性単電極、塩素イオン選択性単電極）、共通の非導電性支持体 1 1 1 の上に、V 型の切り込みにより互いに電氣的に絶縁された状態で、各イオン選択性単電極の電極積層体と電氣的接続端子層とが直列状態となるように順次隣接して配置されているイオン選択性単電極複合体（互いに実質的に同一の構成を有するもの）を二個併設して構成したイオン活量測定装置である。

【 0 0 2 8 】

各イオン選択性単電極複合体のナトリウムイオン選択性単電極、カリウムイオン選択性単電極、そして塩素イオン選択性単電極の各々の電極の上部には、それぞれ、被検液と参照液とを点着するための開口部 1 1 7 a を備えた非導電性部材 1 1 6 a、開口部 1 1 7 b を備えた非導電性部材 1 1 6 b、そして開口部 1 1 7 c を備えた非導電性部材 1 1 6 c が置かれ、また被検液と参照液との点着後の開口部間の電氣的な接続を実現するためのブリッジ 1 1 8 a、1 1 8 b、1 1 8 c が非導電性部材 1 1 6 a、1 1 6 b、1 1 6 c の上に固定されている。

【 0 0 2 9 】

上記の二個のイオン選択性単電極複合体を併設したイオン活量測定装置は、それぞれ一対のナトリウムイオン選択性単電極、カリウムイオン選択性単電極、塩素イオン選択性単電極が電氣的に絶縁された状態で隣接して配置された状態となるため、ナトリウムイオン選択電極対、カリウムイオン選択性電極対、そして塩素イオン選択性電極対をそれぞれ一組ずつ備えたイオン活量測定装置として機能する。

【 0 0 3 0 】

電氣的接続端子層 1 1 0 a、1 1 0 b、1 1 0 c の表面には、電位差計 1 1 9 a、1 1 9 b、1 1 9 c の電氣端子が接触しており、ナトリウムイオン選択電極対、カリウムイオン選択性電極対、そして塩素イオン選択性電極対のそれぞれに被検液と参照液とを点着した際に発生する電位を各々独立して測定できるようにされている。

【 0 0 3 1 】

すなわち、本発明の異種イオン種のイオン活量測定装置は、従来技術において一般的であった、ナトリウムイオン選択電極対、カリウムイオン選択性電極対、そして塩素イオン選択性電極対などの複数の電極対を予め作製し、それらを組合わせて構成した異種イオン種のイオン活量測定装置とは異なり、ナトリウムイオン選択単電極、カリウムイオン選択性単電極、そして塩素イオン選択性単電極などの複数の単電極が一体となったイオン選択性単電極複合体を予め作製して、それらを組合わせることにより、測定装置内で各々のイオン種用の電極対を形成させて構成するものである。

【 0 0 3 2 】

本発明の異種イオン種のイオン活量測定装置（第一の態様）は、第 3 図に例示した合計三種のイオン種の測定装置の場合は、互いに同一構成のイオン選択性単電極複合体を一对用意すればよい。この点は、第 3 図の合計三種のイオン種の測定装置を、第 1 図に示した従来技術のイオン選択性電極対を用いて作製する場合には、それぞれのイオン種別に三種のイオン選択性電極対を容易しなければならないことを考慮すると非常に有利である。本発明のイオン活量測定装置の有利性は、さらに多数種の異種イオンを同時に測定するためのイオン活量測定装置を製造する場合において、さらに有利となる。

【 0 0 3 3 】

本発明のイオン選択性単電極複合体（第一の態様）を製造する場合、第 4 図に示す製造方法を利用することにより、同一構成の多数個のものが比較的単純な工程の組合わせで容易に得られるため好ましい。第 4 図は、第 3 図に示した、ナトリウムイオン選択単電極、カリウムイオン選択性単電極、そして塩素イオン選択

性単電極の三種類の単電極が一体となったイオン選択性単電極複合体の多数個を連続的に製造する方法を図によって説明するための工程説明図である。

【 0 0 3 4 】

(1) 第3図のイオン選択性単電極複合体の製造に際しては、まず表面に金属銀層 1 1 2 を有する長尺状非導電性シート 1 1 1 を用意する。

(2) 次に、長尺状非導電性シート 1 1 1 の長さ方向に沿って、ナイフあるいはレーザー光を利用して、金属銀層の表面から非導電性シートの表面層にまで到達する直線状の二本の切り込み 1 2 1 a、1 2 1 b を形成すると共に、該切り込みに沿う位置に、帯状のポリマー層（仮被覆層）1 2 0 a、1 2 0 b、1 2 0 c を金属銀層 1 1 2 の表面の一部を露出させた状態にて被覆するように設ける。

【 0 0 3 5 】

(3) 続いて、金属銀層 1 1 2 の露出表面をハロゲン化して、該表面にハロゲン化銀層 1 1 3 a、1 1 3 b、1 1 3 c を形成させる。金属銀層の表面ハロゲン化技術は、前述のように、既に公知である。

すなわち、例えば、金属銀層とポリマー層とが設けられた長尺状非導電性シートを、酸化作用を有する反応液（例、重クロム酸溶液、P D T A ・ F e (III) 溶液）に浸漬して、銀層の露出した部分をハロゲン化する方法を利用することができる。あるいは、ハロゲン化銀とバインダーを含む分散液を金属銀層の表面に塗布乾燥することにより、ハロゲン化銀層を形成してもよい。

【 0 0 3 6 】

(4) 次いで、ハロゲン化銀層 1 1 3 a、1 1 3 b、1 1 3 c とポリマー層 1 2 0 a、1 2 0 b、1 2 0 c の表面に電解質材料を塗布して、それぞれの表面を電解質層 1 1 4 で被覆する。なお、この電解質層は、ハロゲン化銀層 1 1 3 a、1 1 3 b、1 1 3 c について、後に設置するイオン選択膜のイオン感応特性を考慮して、それぞれ異なる電解質層で被覆してもよい。

(5) 次に、金属銀層の表面から、ポリマー層 1 2 0 a、1 2 0 b、1 2 0 c のそれぞれを、該ポリマー層の上部を被覆している電解質層 1 1 4 と共に剥がし取る。

【 0 0 3 7 】

(6) 続いて、ハロゲン化銀層 1 1 3 a、1 1 3 b、1 1 3 c のそれぞれを被覆している電解質層 1 1 4 a、1 1 4 b、1 1 4 c の表面に、所定のイオン種に対して感応性を有するイオン選択性膜 1 1 5 a、1 1 5 b、1 1 5 c を塗布形成する。

(7) 最後に、上記の工程を経た長尺状非導電性シートを幅方向に順次裁断することにより、第 4 図の (7) に平面図で図示されたイオン選択性単電極複合体が多数個得られる。

【 0 0 3 8 】

本発明のイオン選択性単電極複合体の製造のための各種材料と技術は、公知の各種材料と技術を利用することができる。そのようなイオン選択性電極の構成、材料および製造法については、例えば特公昭 5 8 - 4 9 8 1 号、特開昭 5 2 - 1 4 2 5 8 4 号、同 5 7 - 1 7 8 5 2 号、同 5 8 - 2 1 1 6 4 8 号、特公平 3 - 5 2 8 2 4 号、同 3 - 7 0 7 8 0 号、同 4 - 5 0 5 3 0 号の各公報；米国特許第 4 0 5 3 3 8 1 号、同第 4 1 7 1 2 4 6 号、同第 4 2 1 4 9 6 8 号の各明細書；および「Research Disclosure」誌報文 No. 1 6 1 1 3 (1 9 7 7 年 9 月号) に詳細に記載されている。

【 0 0 3 9 】

本発明のイオン選択性単電極複合体は二個 1 組として、例えば、第 3 図に示したような並行に配置する構成として異種イオン種のイオン活量を測定するための器具あるいは装置とすることが一般には有利である。この第 3 図の構成を第 5 図に平面図として示す。

【 0 0 4 0 】

ただし、所望により、本発明のイオン選択性単電極複合体は二個 1 組として、例えば、第 6 図に示したような長さ方向に直列するように配置構成として異種イオン種のイオン活量を測定するための器具あるいは装置とすることもできる。

【 0 0 4 1 】

[第二の態様]

第 7 図に、本発明の第二の態様の、複数種のイオン種の活量測定のためのイオン活量測定器具に電位測定用メータが組込まれたイオン活量測定装置の斜視図を

示す。この測定装置は、例えば、ナトリウム（Na）イオン、カリウム（K）イオン、そして塩素（Cl）イオンの合計三種のイオン種のうちの任意の一種のイオン種のイオン活量を測定することができるイオン活量測定装置である。ただし、一種のイオン種の測定が終了し、点着した被検液と参照液とが乾燥した後であれば、他のイオン種についてもイオン活量の測定が可能である。

【 0 0 4 2 】

すなわち、第 7 図のイオン活量測定装置は、金属銀層 2 1 2、ハロゲン化銀層 2 1 3、電解質層 2 1 4、そしてイオン選択性膜 2 1 5 a、2 1 5 b、2 1 5 c がこの順に積層されてなる単電極積層体（それぞれが、ナトリウムイオン選択性単電極、カリウムイオン選択性単電極、塩素イオン選択性単電極）が三個、各単電極積層体の金属銀層 2 1 2 が互いに電氣的に接続された状態で直列的に配置され、かつ、それらの単電極積層体の少なくとも一つに、表面に金属銀露出面を有する電氣的接続端子層 2 1 0 が該単電極積層体の金属銀層 2 1 2 と電氣的に接続された状態で接続されていて、各単電極積層体と電氣的接続端子層 2 1 0 とが、共通の非導電性支持体 2 1 1 の上に直列状態となるように順次隣接して配置されているイオン選択性単電極複合体（互いに実質的に同一の構成を有するもの）を二個併設して構成したイオン活量測定装置である。

【 0 0 4 3 】

各イオン選択性単電極複合体のナトリウムイオン選択性単電極、カリウムイオン選択性単電極、そして塩素イオン選択性単電極の各々の電極の上部には、それぞれ、被検液と参照液とを点着するための開口部 2 1 7 a、2 1 7 b、2 1 7 c を備えた非導電性部材 2 1 6 が置かれ、また被検液と参照液との点着後の開口部間の電氣的な接続を実現するためのブリッジ 2 1 8 a、2 1 8 b、2 1 8 c が非導電性部材 1 1 6 の上に固定されている。

【 0 0 4 4 】

上記の二個のイオン選択性単電極複合体を併設したイオン活量測定装置は、それぞれ一対のナトリウムイオン選択性単電極、カリウムイオン選択性単電極、塩素イオン選択性単電極が電氣的に絶縁された状態で隣接して配置された状態となるため、ナトリウムイオン選択電極対、カリウムイオン選択性電極対、そして塩

素イオン選択性電極対をそれぞれ一組づつ備えたイオン活量測定装置として機能する。

【 0 0 4 5 】

電氣的接続端子層 2 1 0 の表面には、電位差計 2 1 9 の電気端子が接触しており、ナトリウムイオン選択電極対、カリウムイオン選択性電極対、そして塩素イオン選択性電極対のいずれかに被検液と参照液とを点着した際に発生する電位を測定できるようにされている。

【 0 0 4 6 】

すなわち、本発明の異種イオン種のイオン活量測定装置（第二の態様）は、従来技術において一般的であった、ナトリウムイオン選択電極対、カリウムイオン選択性電極対、そして塩素イオン選択性電極対などの複数の電極対を予め作製し、それらを組合わせて構成した異種イオン種のイオン活量測定装置とは異なり、ナトリウムイオン選択単電極、カリウムイオン選択性単電極、そして塩素イオン選択性単電極などの複数の単電極が一体となったイオン選択性単電極複合体を予め作製して、それらを組合わせることにより、測定装置内で各々のイオン種用の電極対を形成させて構成するものである。

【 0 0 4 7 】

本発明の異種イオン種のイオン活量測定装置は、第 7 図に例示した合計三種のイオン種の測定装置の場合は、互いに同一構成のイオン選択性単電極複合体を一对用意すればよい。この点は、第 7 図の合計三種のイオン種の測定装置を、第 1 図に示した従来技術のイオン選択性電極対を用いて作製する場合には、それぞれのイオン種別に三種のイオン選択性電極対を容易しなければならないことを考慮すると非常に有利である。本発明のイオン活量測定装置の有利性は、さらに多数種の異種イオンの内の所望のイオンを測定するためのイオン活量測定装置を製造する場合において、さらに有利となる。

【 0 0 4 8 】

本発明のイオン選択性単電極複合体（第二の態様）を製造する場合、第 8 図に示す製造方法を利用することにより、同一構成の多数個のものが比較的単純な工程の組合わせで容易に得られるため好ましい。第 8 図は、第 7 図に示した、ナト

リウムイオン選択単電極、カリウムイオン選択性単電極、そして塩素イオン選択性単電極の三種類の単電極が一体となったイオン選択性単電極複合体の多数個を連続的に製造する方法を図によって説明するための工程説明図である。

【 0 0 4 9 】

(1) 第7図のイオン選択性単電極複合体の製造に際しては、まず表面に金属銀層212を有する長尺状非導電性シート211を用意する。

(2) 次に、金属銀層212の表面に、長尺状非導電性シートの長さ方向に沿って、帯状のポリマー層220を、金属銀層212の表面の一部を露出させた状態にて被覆するように設ける。

(3) 続いて、金属銀層212の露出表面をハロゲン化して、該表面にハロゲン化銀層213を形成させる工程；

【 0 0 5 0 】

(4) 次に、ハロゲン化銀層213とポリマー層220の表面に電解質材料を塗布して、それぞれの表面を電解質層で被覆する。

(5) 次いで、金属銀層212の表面から、ポリマー層220を、該ポリマー層の上部を被覆している電解質層214と共に剥がし取る。

【 0 0 5 1 】

(6) 続いて、ハロゲン化銀層213を被覆している電解質層214の表面に所定のイオン種に対して感応性を有するイオン選択性膜215a、215b、215cを互いに接触させないようにして塗布形成する。

(7) 最後に、上記の工程を経た長尺状非導電性シートを幅方向に順次裁断することにより、第8図の(7)に平面図で図示されたイオン選択性単電極複合体が多数個得られる。

【 0 0 5 2 】

本発明のイオン選択性単電極複合体は二個1組として、例えば、第7図に示したような並行に配置する構成として異種イオン種のイオン活量を測定するための器具あるいは装置とすることが一般には有利である。この第7図の構成を第9図に平面図として示す。

【 0 0 5 3 】

ただし、所望により、本発明のイオン選択性単電極複合体についても、二個 1 組として、例えば、第 1 0 図に示したような長さ方向に直列するように配置構成として異種イオン種のイオン活量を測定するための器具あるいは装置とすることもできる。

【 0 0 5 4 】

本発明のイオン選択性単電極複合体は、第一の態様のものも、また第二の態様のものも、第 3 図や第 7 図に図示した異種イオン種のイオン活量測定装置以外にも、たとえば、イオン選択膜側を下側に向けて配置するなどの、さまざまな公知の任意の異種イオン種のイオン活量測定装置の構成に利用することができることは勿論である。

【 0 0 5 5 】

【実施例】

〔実施例 1〕

長尺状のポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：180 μ m、長さ：300m、幅1300mm）の上に、真空蒸着により厚み約8000オングスロームの金属銀層（連続蒸着膜、長さ：300m）を形成した。このフィルムを幅24mmにスリット加工した。

【 0 0 5 6 】

この金属銀層の長さ方向に幅4mm、間隔4mmでストライプ状に三箇所、剥離可能な皮膜形成性液状レジスト（塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体のトルエン・メチルエチルケトン混合溶剤溶液）を塗布し、乾燥して、厚み30 μ mのポリマー層を形成した。ポリマー層の左端部を長さ方向にバイトを用いて深さ70 μ mで溝状に削り取り、互いに絶縁された3つの銀層とした。

【 0 0 5 7 】

次に、この積層体を酸化ハロゲン化処理液（塩酸60mMと重クロム酸カリウム12mMを含む水溶液）に90秒間浸漬して、接触酸化塩化処理を行った。処理終了後、積層体を水洗、乾燥して、ストライプ状のAg/AgCl電極フィルム（支持体、銀層、塩化銀層からなる積層体）を得た。

【 0 0 5 8 】

塩化ナトリウム 2. 9 7 5 g を、水性有機溶媒 4 2. 5 g（アセトン 2. 5 g とエタノール 2 0 g と水 2 0 g の混合溶媒）に溶解して塗布液を調製した。この塗布液を、A g / A g C 1 電極フィルムの表面全体に乾燥後の重量が 2. 2 g / m² となるように塗布し、乾燥して、電解質層を形成した。ポリマー層とその上の電解質層を除去して、銀層をストライプ状に露出させた。

【 0 0 5 9 】

下記の組成からなるナトリウム、カリウムおよび塩素イオン選択性膜形成用塗布液をそれぞれ調製した。

[ナトリウムイオン選択性膜用塗布液の組成]

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体（V Y N S、 ユニオンカーバイド社製）	0. 9 g
フェニルジクレジルホスフェート	1. 2 g
メチルモネンシン	0. 1 g
ナトリウムテトラフェニルボレート	2 m g
メチルエチルケトン	4 g

【 0 0 6 0 】

[カリウムイオン選択性膜用塗布液の組成]

V Y N S	0. 9 g
アジピン酸ジオクチル	1. 2 g
パリノマイジン	4 4 m g
テトラキスパラクロロフェニルホウ酸カリウム	1 8 m g
メチルエチルケトン	5 g
1 % S H 510（ポリシロキサン、メチルエチルケトン溶液）	5 0 m g

【 0 0 6 1 】

[塩素イオン選択性膜用塗布液の組成]

V Y N S	0. 9 g
カポリコート	1. 3 g
ジドデシルフタレート	0. 0 5 g
塩化トリオクチルプロピルアンモニウム	0. 0 5 g

【 0 0 6 2 】

これらの塗布液をストライプ状の電解質層の表面に送り速度 1 5 m / 分で同時に塗布し、乾燥して幅 4 m m の 3 種類のイオン選択性膜を形成した。

この積層体を 4 m m 間隔で幅方向に切断して、大きさ 2 4 m m × 4 m m の 2 枚の電極シート（イオン選択性単電極複合体）を得て、これを第 3 図に示した構成として、N a、K および C l イオン分析用のワンチップ型イオン活量測定器具を得た。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、一つの工程で複数の異なるイオン選択性膜を同時に塗布形成することにより、一体化された複合型のイオン選択性電極（イオン選択性単電極複合体）を製造することができる。これにより、製造工程を大幅に簡略化することができるとともに、イオン活量測定器具作製の際に位置合せなどの複雑な機構を省くことができる。また、高価なイオン選択性膜を所望の幅で単電極ごとに設けることができるので、イオン選択性膜材料の使用量を減らすことができ、イオン選択電極の製造コストの低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来技術のイオン選択性電極対の構成の例を示す斜視図である。

【図 2】

第 1 図のイオン選択性電極対の代表的な製造工程を示す工程図である。

【図 3】

本発明のイオン選択性単電極複合体（第一の態様）を用いたイオン活量測定器具の構成の例を示す斜視図である。

【図 4】

第 3 図に示した本発明の選択性単電極複合体の代表的な製造工程を示す工程図である。

【図 5】

第 3 図に示した本発明のイオン活量測定器具（第一の態様）の構成の平面図で

ある。

【図 6】

本発明のイオン選択性単電極複合体（第一の態様）を用いたイオン活量測定器具の構成の別の例を示す平面図である。

【図 7】

本発明のイオン選択性単電極複合体（第二の態様）を用いたイオン活量測定器具の構成の例を示す斜視図である。

【図 8】

第 7 図に示した本発明の選択性単電極複合体の代表的な製造工程を示す工程図である。

【図 9】

第 7 図に示した本発明のイオン活量測定器具（第二の態様）の構成の平面図である。

【図 1 0】

本発明のイオン選択性単電極複合体（第二の態様）を用いたイオン活量測定器具の構成の別の例を示す平面図である。

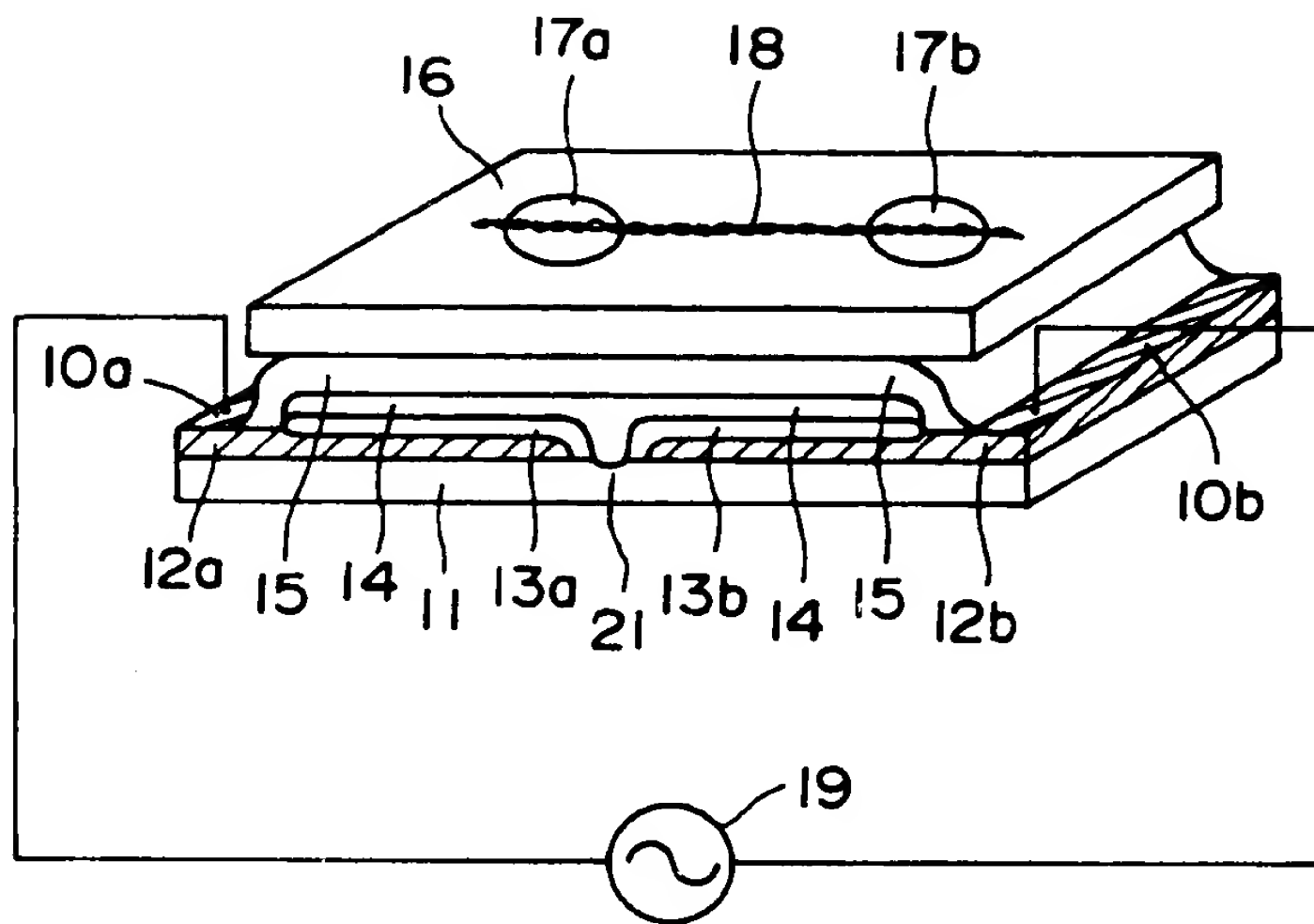
【符号の説明】

- 1 0 a, 1 0 b 電極端子面
- 1 1 非導電性支持体
- 1 2, 1 2 a, 1 2 b 金属銀層
- 1 3 a, 1 3 b ハロゲン化銀層
- 1 4 電解質層
- 1 5 イオン選択性膜
- 1 6 非導電性部材
- 1 7 a, 1 7 b 開口部
- 1 8 ブリッジ
- 1 9 電位差計
- 2 0 a, 2 0 b ポリマー層（仮被覆層）
- 2 1 切り込み（電氣的絶縁溝）

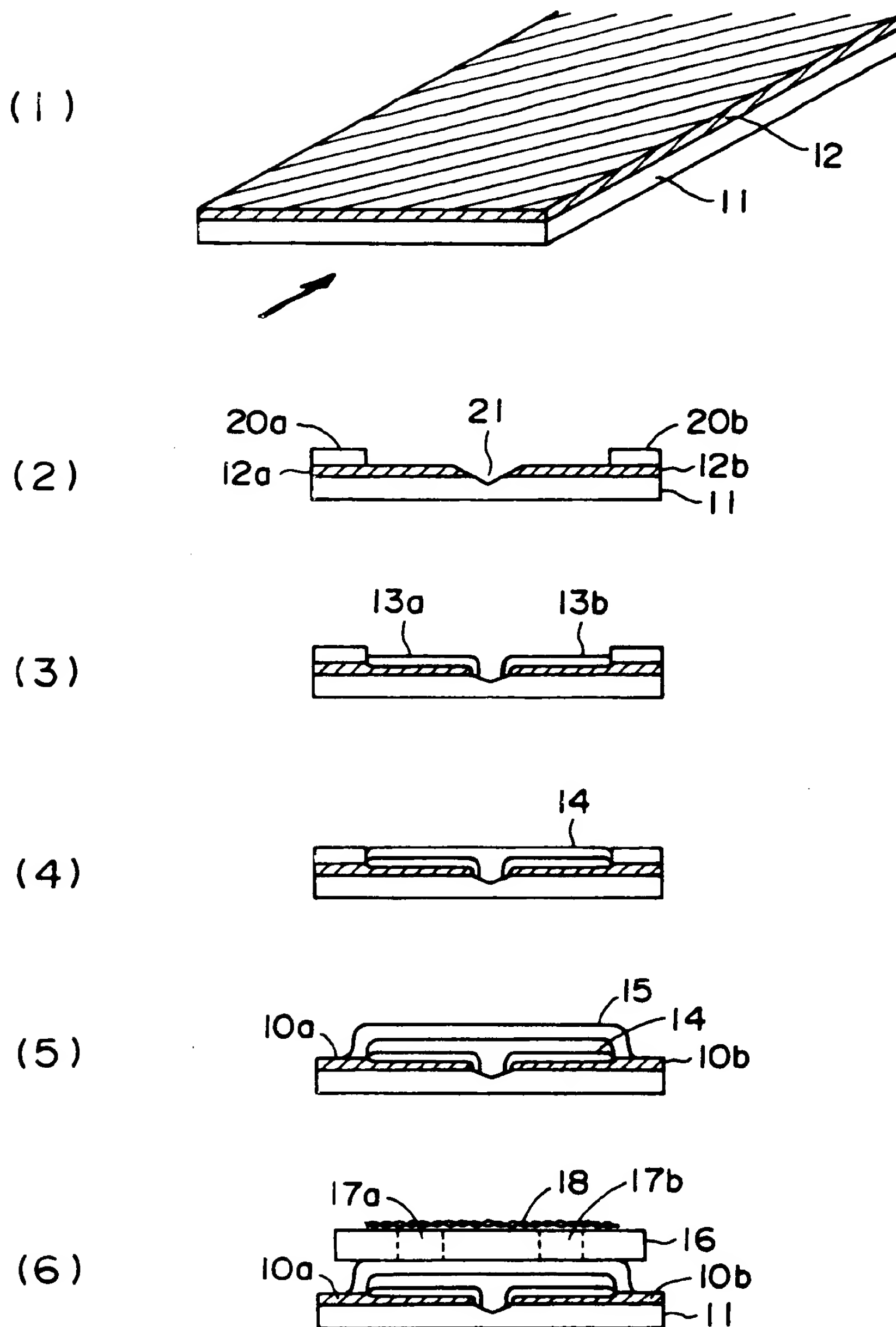
- 1 1 0 a, 1 1 0 b, 1 1 0 c 電極端子面
- 1 1 1 非導電性支持体
- 1 1 2, 1 1 2 a, 1 1 2 b, 1 1 2 c 金属銀層
- 1 1 3 a, 1 1 3 b, 1 1 2 c ハロゲン化銀層
- 1 1 4, 1 1 4 a, 1 1 4 b, 1 1 4 c 電解質層
- 1 1 5 a, 1 1 5 b, 1 1 5 c イオン選択性膜
- 1 1 6 a, 1 1 6 b, 1 1 6 c 非導電性部材
- 1 1 7 a, 1 1 7 b, 1 1 7 c 開口部
- 1 1 8 a, 1 1 8 b, 1 1 8 c ブリッジ
- 1 1 9 a, 1 1 9 b, 1 1 9 c 電位差計
- 1 2 0 a, 1 2 0 b, 1 2 0 c ポリマー層（仮被覆層）
- 1 2 1 a, 1 2 1 b 切り込み（電氣的絶縁溝）
- 2 1 0 電極端子面
- 2 1 1 非導電性支持体
- 2 1 2 金属銀層
- 2 1 3 ハロゲン化銀層
- 2 1 4 電解質層
- 2 1 5 a, 2 1 5 b, 2 1 5 c イオン選択性膜
- 2 1 6 非導電性部材
- 2 1 7 a, 2 1 7 b, 2 1 7 c 開口部
- 2 1 8 a, 2 1 8 b, 2 1 8 c ブリッジ
- 2 1 9 電位差計
- 2 2 0 ポリマー層（仮被覆層）

【書類名】 図面

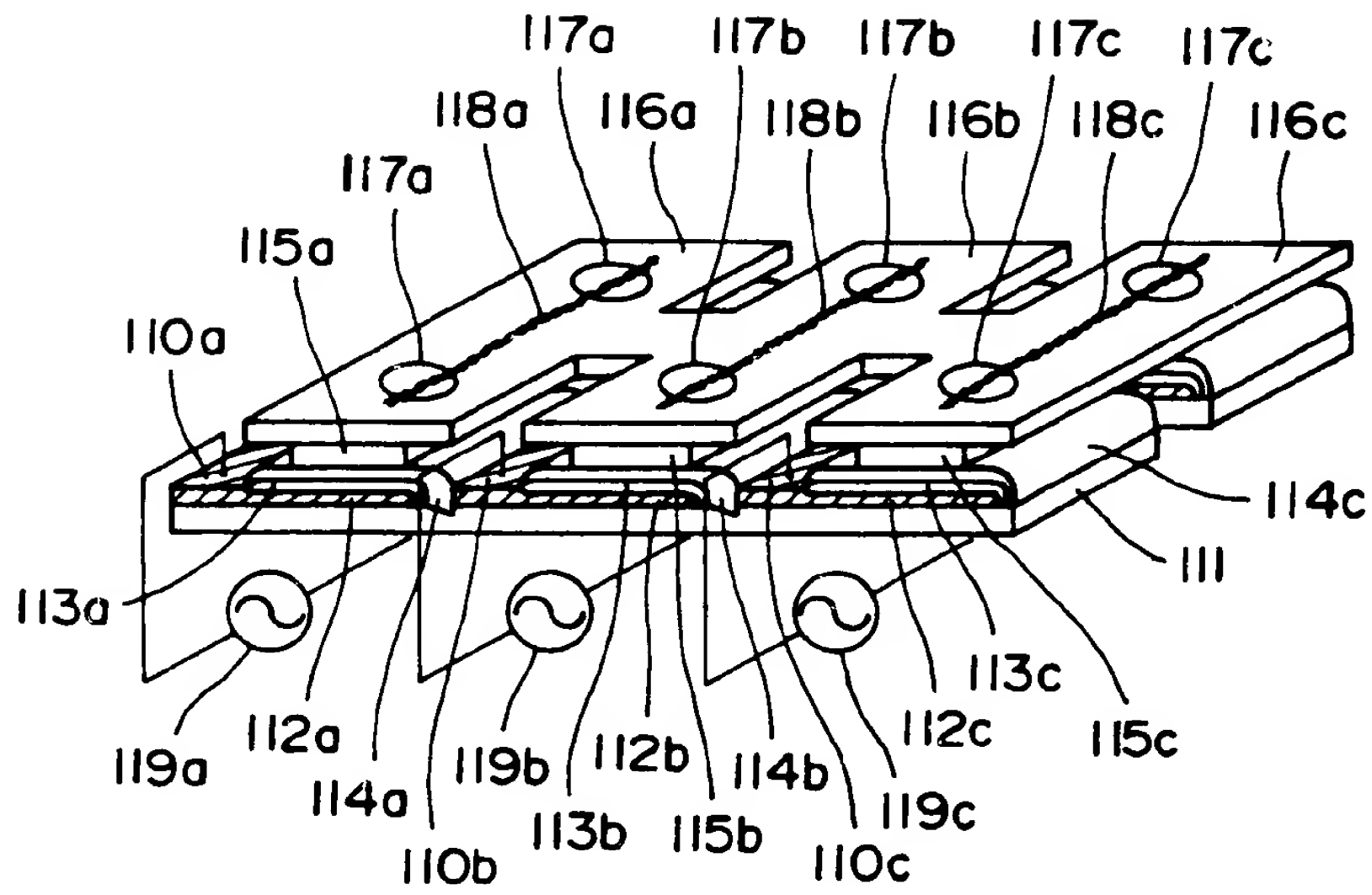
【図 1】



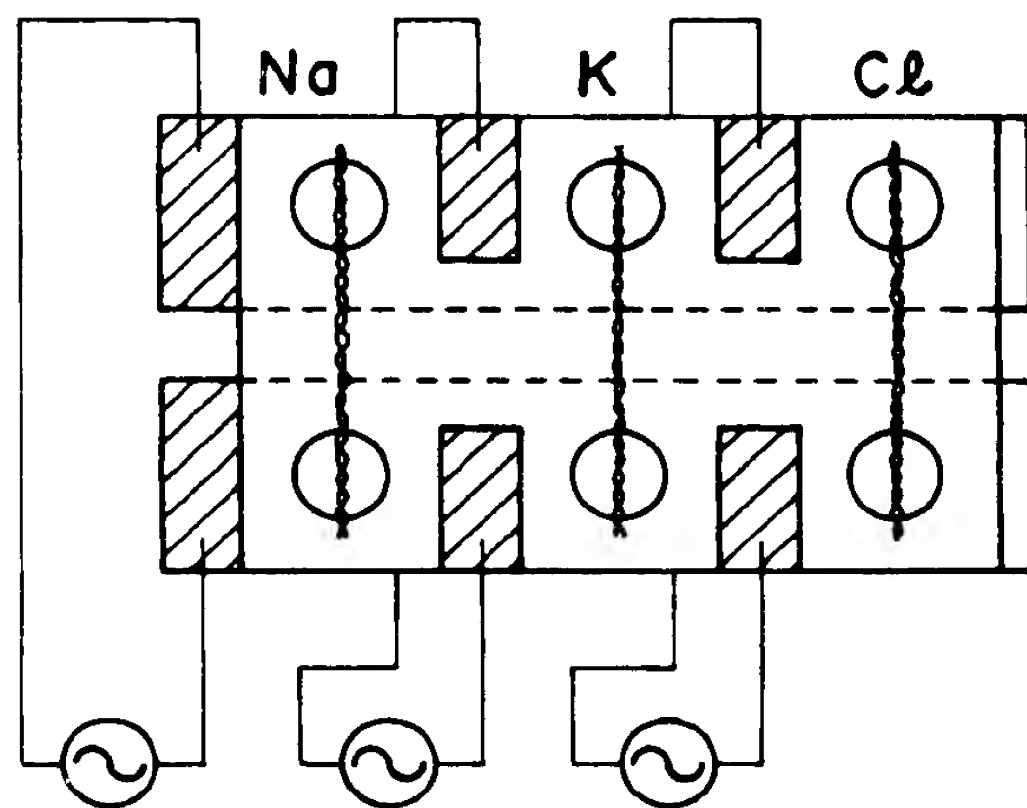
【図 2】



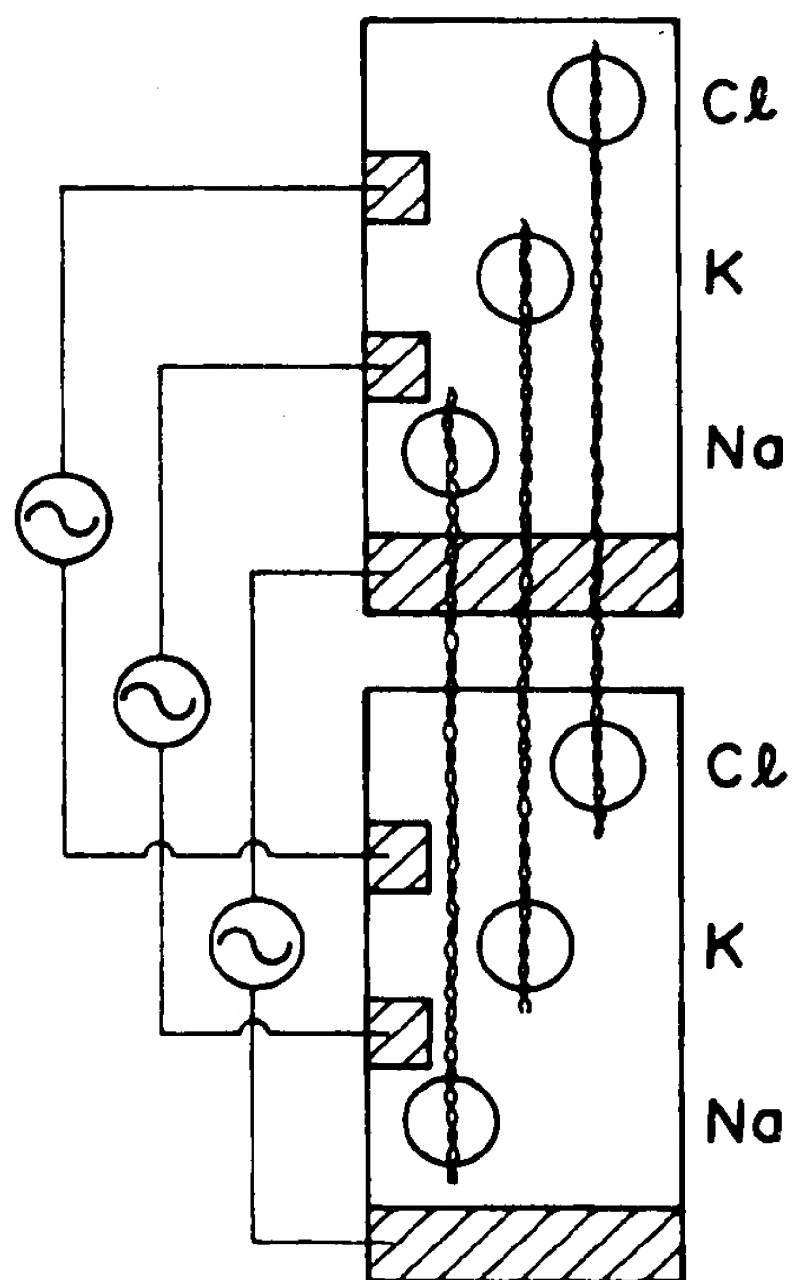
【图 3】



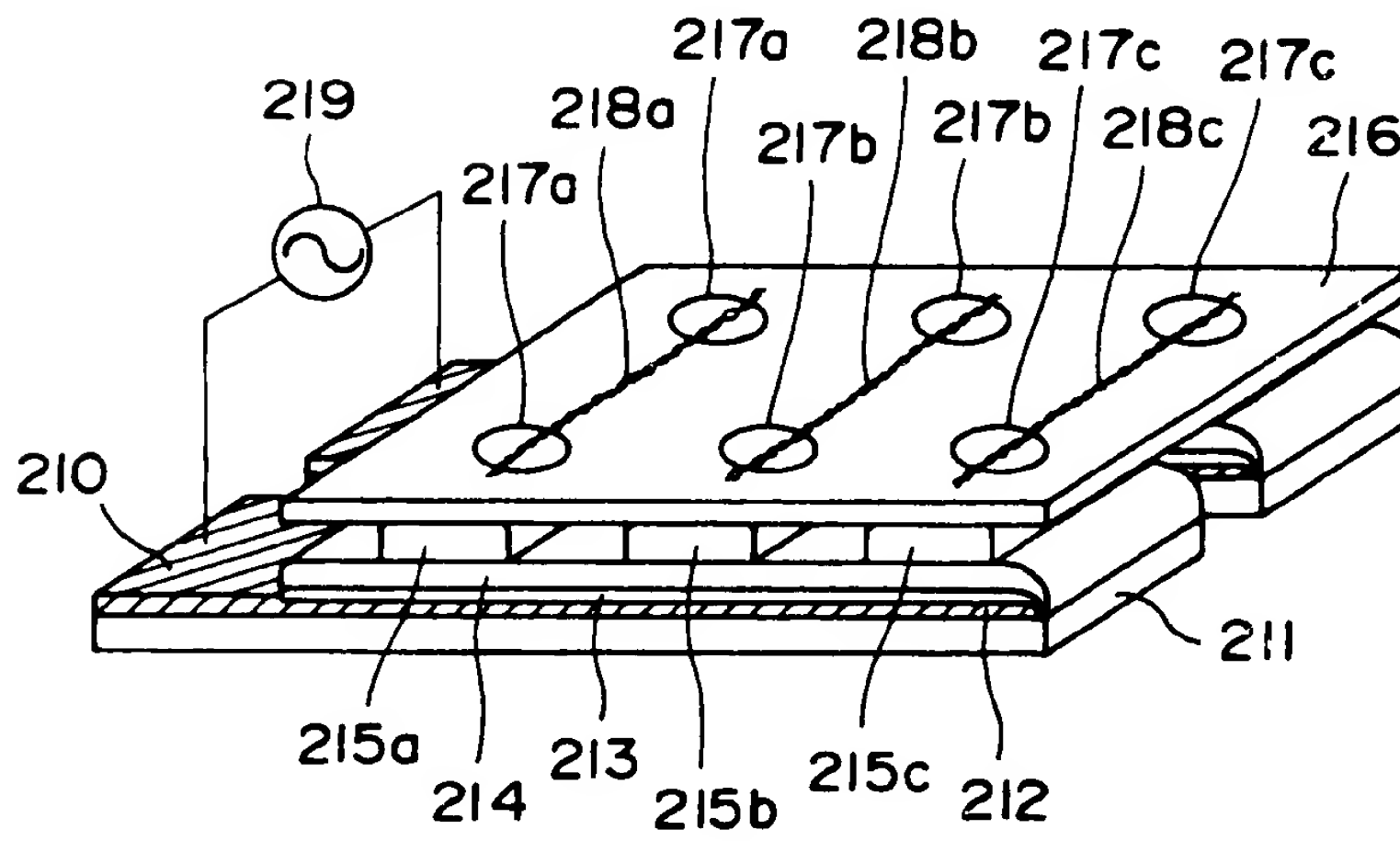
【図 5】



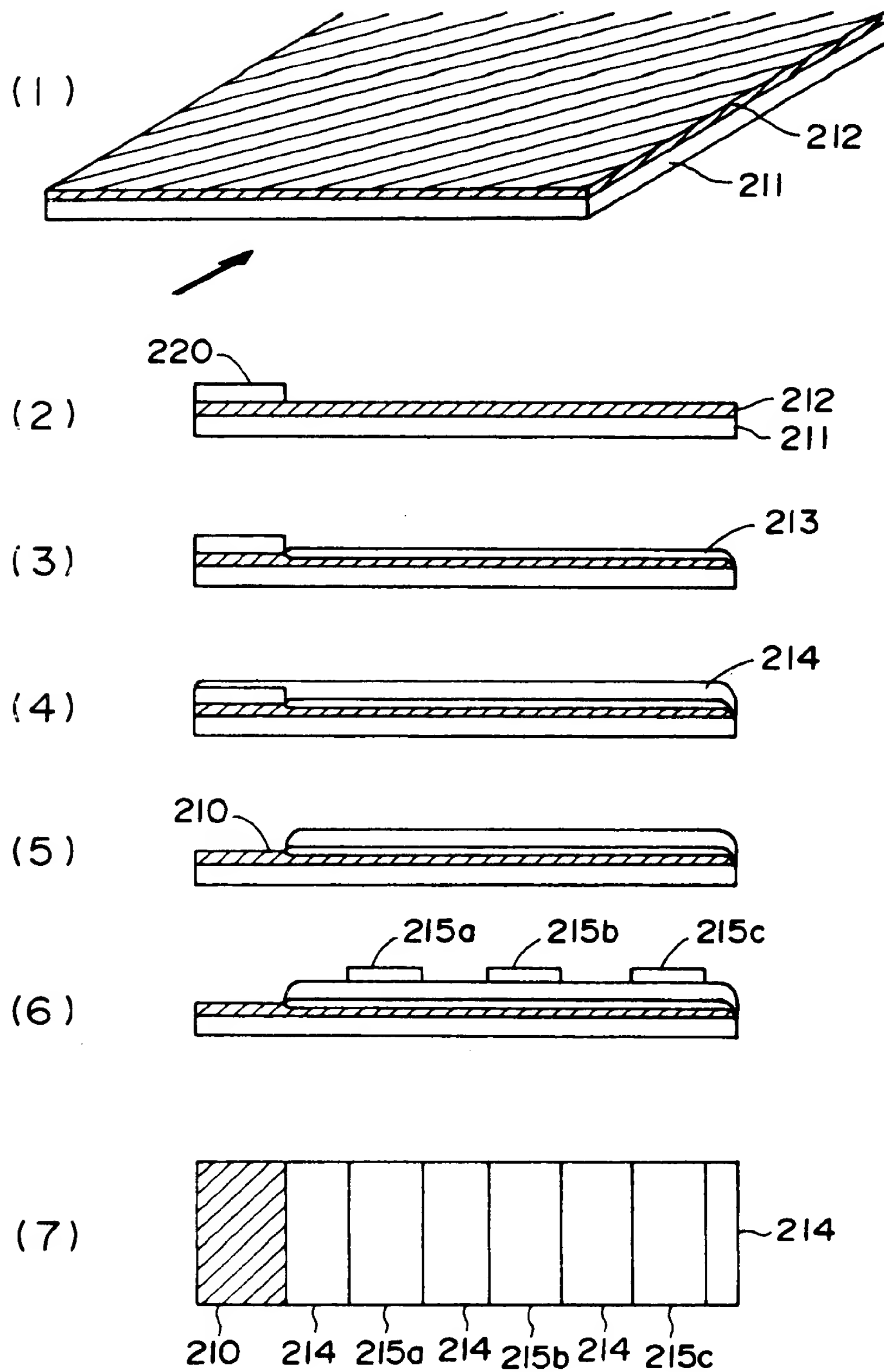
【図 6】



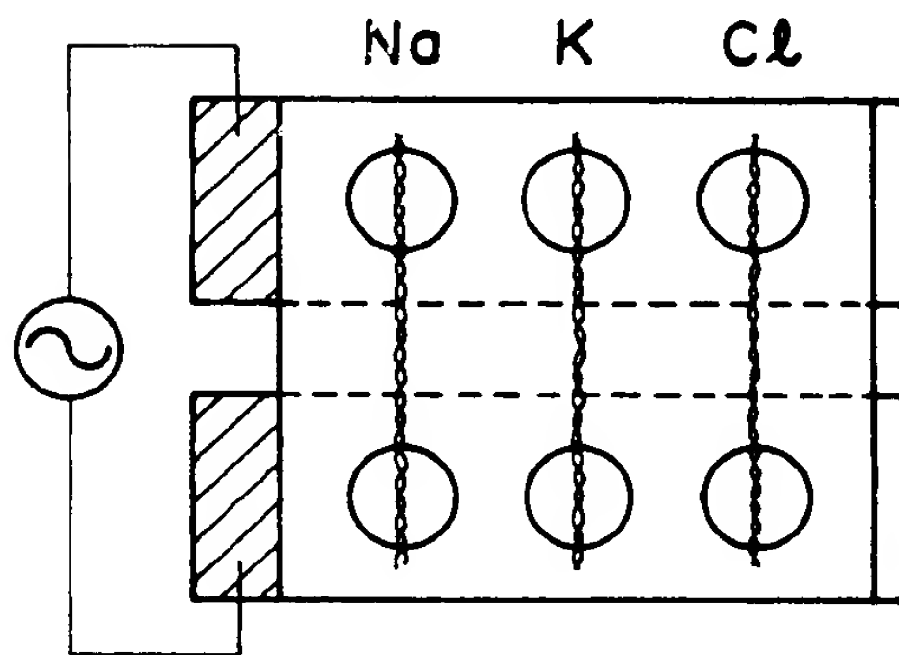
【図 7】



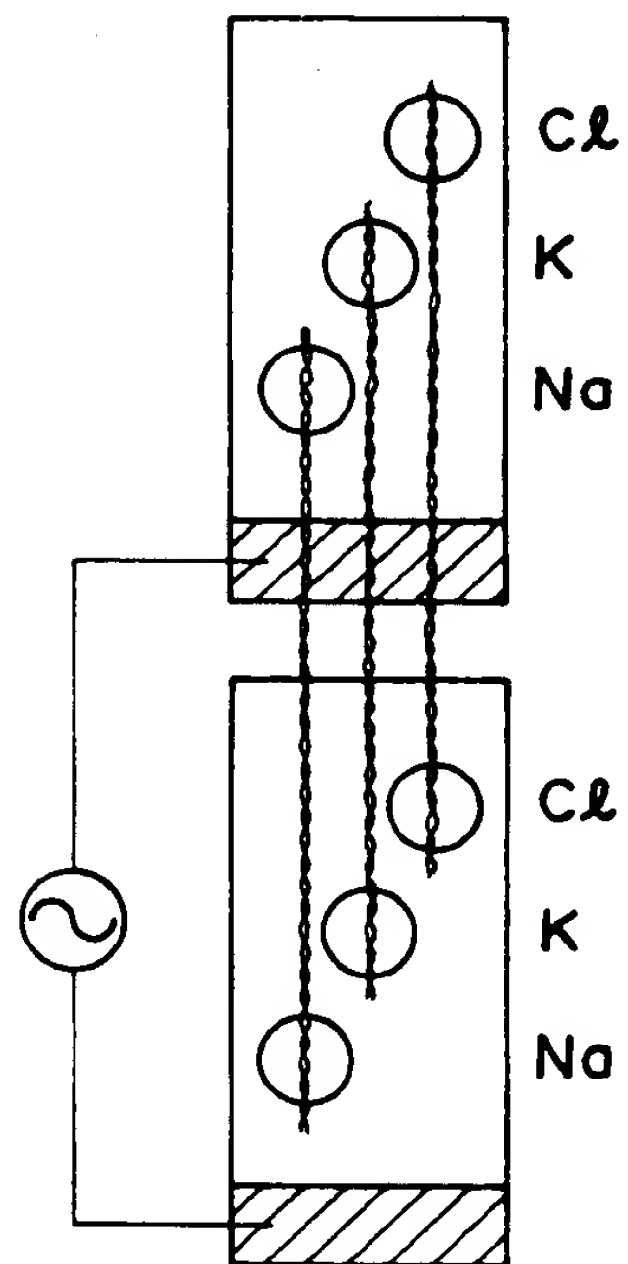
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造工程が簡略化され、製造コストが低減されたイオン選択性電極、その製造方法、およびそれを用いたイオン活量測定器具を提供する。

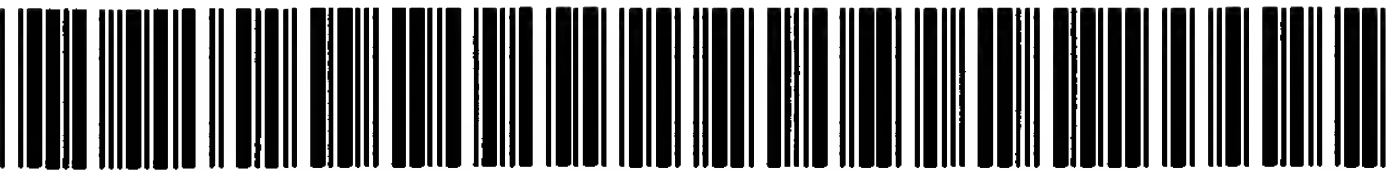
【解決手段】 金属銀層、ハロゲン化銀層、電解質層、そしてイオン選択性膜がこの順に積層された電極積層体、そして電極積層体の金属銀層に電氣的に接続された状態で隣接し、表面に金属銀露出面を有する電氣的接続端子層から構成されているイオン選択性単電極が複数個、共通の非導電性支持体の上に、互いに電氣的に絶縁された状態で、各イオン選択性単電極の電極積層体と電氣的接続端子層とが直列状態となるように順次隣接して配置したイオン選択性単電極複合体、そしてこの構成の変形。上記のイオン選択性単電極複合体は、多数個同時に製造することができる。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社



Creation date: 11-12-2003
Indexing Officer: GMUNGAI - GATHONI MUNGAI
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 09981528

Legal Date: 03-21-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	SRNT	5

Total number of pages: 5

Remarks:

Order of re-scan issued on